

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-013185

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

C25D 3/56

C25D 3/60

H05K 3/24

(21)Application number : 06-167489

(71)Applicant : EBARA YUUJIRAITO KK

(22)Date of filing : 28.06.1994

(72)Inventor : ONO KANJI  
MURAMATSU YOSHIAKI  
DOI KANAE  
YADA YOSHIHIKO

## (54) PLATING BATH OF LOW MELTING POINT TIN ALLOY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a plating bath to form a tin alloy coating film having excellent soldering property by preparing a plating bath of a low melting point tin alloy comprising  $\text{Sn}^{2+}$  ion, metal ion such as  $\text{Ag}^{+}$ , and a nonionic surfactant and containing no lead.

CONSTITUTION: A plating bath of a low melting point tin alloy is prepared so that the bath contains  $\text{Sn}^{2+}$  ion (tin methanesulfonate, tin isopropanolsulfonate, or the like) and one or more kinds of metal ions such as  $\text{Ag}^{+}$  ion (silver methanesulfonate),  $\text{Cu}^{2+}$  (copper methanesulfonate),  $\text{In}^{3+}$  (indium methanesulfonate),  $\text{Tl}^{+}$  (thallium methanesulfonate),  $\text{Zn}^{2+}$  (zinc methanesulfonate), and a nonionic surfactant (12mol ethylene oxide adduct of nonylphenol ethoxylate), and contains no lead. By using the obtd. plating bath of the low melting point tin alloy, a tin alloy film having excellent appearance and soldering property can be formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3274766

[Date of registration] 01.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

**This Page Blank (uspto)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-13185

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 3/56	Z			
	E			
3/60				
H 0 5 K 3/24	B	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-167489  
(22)出願日 平成6年(1994)6月28日

(71)出願人 000120386  
荏原ユーザライト株式会社  
東京都台東区東上野2丁目18番8号  
(72)発明者 大野 寛二  
神奈川県相模原市磯部1310-9  
(72)発明者 村松 芳明  
神奈川県綾瀬市上土棚北3-28-24  
(72)発明者 土井 香苗  
神奈川県藤沢市本藤沢2-14-23 荏原ユ  
ーザライト藤沢社宅301  
(72)発明者 矢田 佳彦  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区瀬戸ヶ谷町37  
(74)代理人 弁理士 小野 信夫

(54)【発明の名称】 低融点錫合金めっき浴

(57)【要約】

【構成】 下記3成分(a)~(c)

(a)  $\text{Sn}^{2+}$ イオン

(b)  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^+$ および $\text{Zn}^{2+}$ からなる群から選ばれた金属イオンの1種またはそれ以上

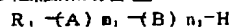
(c) 非イオン界面活性剤

を含有し、鉛を含まないことを特徴とする低融点錫合金めっき浴。

【効果】 本発明の鉛を含まない低融点錫合金めっき浴により得られる錫合金被膜は、従来の錫・鉛合金と同等のはんだ漏れ性を示すものである。そして、本発明の低融点錫合金めっき浴は、人体に悪影響を及ぼす鉛を含まないため、安全性や公害防止の面から従来の錫・鉛合金浴に比べ有利なものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記3成分(a)～(c)

(a)  $\text{Sn}^{2+}$ イオン(b)  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^+$ および $\text{Zn}^{2+}$ からなる群から選ばれた金属イオンの1種またはそれ以上(c) 非イオン界面活性剤  
を含有し、鉛を含まないことを特徴とする低融点錫合金\*

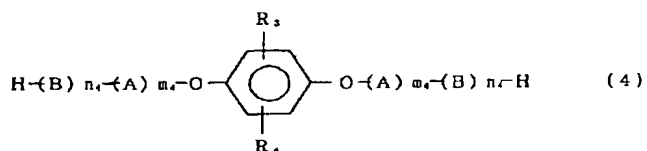
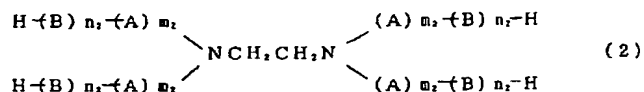
\*めっき浴。

【請求項2】 更に少なくとも一種のアルカンスルホン酸イオン又はアルカノールスルホン酸イオンを含有する請求項1記載の低融点錫合金めっき浴。

【請求項3】 非イオン界面活性剤が次の式(1)～(4)

【化1】

(1)



【式中、 $\text{R}_1$ は、炭素数8～22の脂肪族アルコール、炭素数1～25のアルキル基で置換されたフェノール、炭素数1～25のアルキルで置換された $\beta$ -ナフトール、炭素数1～25のアルコキシ化リン酸、炭素数8～22の脂肪酸でエステル化したソルビタンもしくはスチレン化フェノール（そのフェノール核の水素は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基で置換されてもよい）からそれらの水酸基の水素原子を除いて得られる残基または水素原子を示し、 $\text{R}_2$ は炭素数8～18のアルキル基を、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、 $\text{A}$ は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を、 $\text{B}$ は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を示し、 $m_1$ および $n_1$ は0～30の整数、 $m_2$ 、 $n_2$ 、 $m_3$ および $n_3$ は0～40の整数、 $m_4$ および $n_4$ は0～20の整数をそれぞれ示す。但し、 $m_1$ と $n_1$ 、 $m_2$ と $n_2$ 、 $m_3$ と $n_3$ および $m_4$ と $n_4$ がそれぞれ同時に0となることはなく、 $m_1 \sim m_4$ および $n_1 \sim n_4$ は、置換基における総数を意味し、 $\text{A}$ と $\text{B}$ の存在位置は限定されないものとする】で表わされるものの何れかである請求項第1項または第2項記載の低融点錫合金めっき浴。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低融点錫合金めっき浴に関し、更に詳細には、鉛を使用しないにもかかわらず、優れたはんだ性を有する錫合金被膜を提供することのできる低融点錫合金めっき浴に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電気部品端子やプリント配線基板のはんだ付け性を向上させるため、錫めっきや錫・鉛合金めっきが広く用いられている。しかし、このうち錫めっきは加工後の製品にウィスカが発生するという欠点や、融点が高く、はんだ付け時に材料に対する熱的な弊害の恐れがある等の問題から、その利用は減少する傾向にある。

【0003】一方、錫・鉛合金（はんだ）めっきには、ウィスカの問題のない融点の低い被膜を与え、めっき皮膜の外観およびはんだ付け性、浴管理の容易さ等極めて優れたものであるが、浴中に使用される鉛が人体に悪影響を与える有害物質であるという欠点が指摘されており、この解決が求められていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、鉛を使用することなく、錫・鉛合金めっき浴と同様の融点の低いめっき皮膜を与え、外観、はんだ付け性、浴管理の容易さなどの点で従来の錫・鉛合金めっき浴と同等である錫合金めっき浴の提供が求められていた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記実情に鑑み、錫・鉛合金めっき浴と同様に融点の低いめっき皮膜を与える錫合金めっき浴について検討を行った結果、錫イオンと特定の金属イオンおよび非イオン性界面活性剤を含有する浴は、めっき皮膜の外観、はんだ付け

3

性、浴管理の容易さをなどの点で従来の錫鉛合金めっき浴と同等であることを見出し本発明を完成した。

【0006】すなわち本発明は、下記3成分(a)～(c)

(a)  $\text{Sn}^{2+}$ イオン

(b)  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^+$ および $\text{Zn}^{2+}$ からなる群から選ばれた金属イオンの1種またはそれ以上

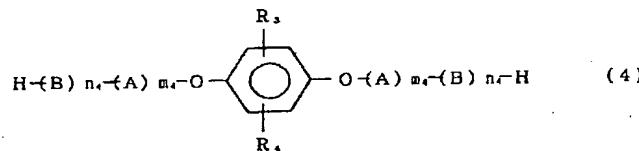
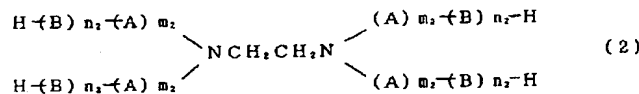
(c) 非イオン界面活性剤

を含有し、鉛を含まないことを特徴とする低融点錫合金めっき浴を提供するものである。

【0007】本発明の鉛を含まない低融点錫合金めっき浴(以下、「鉛不含はんだ浴」と略称する)の(a)成分である $\text{Sn}^{2+}$ イオンは、メタンスルホン酸錫、エタンスルホン酸錫等のアルカンスルホン酸錫塩、イソプロパノールスルホン酸錫等のアルカノールスルホン酸錫塩、塩化第一スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、硫酸第一スズ等の水溶性錫塩を水に溶解することにより得られる。好ましい水溶性錫塩としては、錫アルカンスルホン酸塩および錫アルカノールスルホン酸塩が挙げられる。

【0008】また、鉛不含はんだ浴の(b)成分は、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^+$ および $\text{Zn}^{2+}$ から選ばれた金属(以下、これら金属を「合金成分」ということがある)のイオンであり、合金成分の水溶性塩を水に溶解することにより得られる。

【0009】合金成分の水不溶性塩のうち、銀塩の例と\*



【0013】[式中、 $\text{R}_1$ は、炭素数8～22の脂肪族アルコール、炭素数1～25のアルキル基で置換されたフェノール、炭素数1～25のアルキルで置換されたβ-ナフトール、炭素数1～25のアルコキシ化リン酸、炭素数8～22の脂肪酸でエステル化したソルビタンもしくはステレン化フェノール(そのフェノール核の水素は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基で置

4

\*しては、メタンスルホン酸銀、エタンスルホン酸銀、イソプロパノールスルホン酸銀、酸化銀、塩化銀、硝酸銀等が、銅塩の例としては、メタンスルホン酸銅、エタンスルホン酸銅、イソプロパノールスルホン酸銅、硫酸銅、酸化第二銅、硝酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、炭酸銅等が、インジウム塩の例としては、メタンスルホン酸インジウム、エタンスルホン酸インジウム、イソプロパノールスルホン酸インジウム、インジウム等が、タリウム塩の例としては、メタンスルホン酸タリウム、エタンスルホン酸タリウム、イソプロパノールスルホン酸タリウム、酸化タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、塩化タリウム、酢酸タリウム等が、亜鉛塩の例としては、メタンスルホン酸亜鉛、エタンスルホン酸亜鉛、イソプロパノールスルホン酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛等がそれぞれ挙げられる。

【0010】更に、本発明の(c)成分である非イオン界面活性剤は、従来の錫および錫・鉛合金めっき浴におけるものと同様に密着性よく緻密で平滑なめっき面を得るために使用されるものであり、本発明において本成分を欠くと満足の行く錫合金めっき被膜が得られない。

【0011】この(c)成分の好ましい具体例としては、下記一般式(1)～(4)の何れかで表される化合物を主成分とするものが挙げられる。

【0012】

[化2]

換されてもよい)からそれらの水酸基の水素原子を除いて得られる残基または水素原子を示し、 $\text{R}_2$ は炭素数8～18のアルキル基を、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、Aは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を、Bは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を示し、 $m_1$ および $n_1$ は0～30の整数、 $m_2$ 、 $n_2$ 、 $m_3$ および $n_3$ は0～40の整数、 $m_4$ および $n_4$ は0～20の整数をそれぞれ

れ示す。但し、 $m_1$ と $n_1$ 、 $m_2$ と $n_2$ 、 $m_3$ と $n_3$ および $m_4$ と $n_4$ がそれぞれ同時に0となることはなく、 $m_1 \sim m_4$ および $n_1 \sim n_4$ は、置換基における総数を意味し、AとBの存在位置は限定されないものとする]

【0014】これらの非イオン界面活性剤は、いずれも対応する脂肪族アルコール、置換フェノール、アルキルで置換β-ナフトール、アルコキシ化リン酸、エステル化したソルビタン、スチレン化フェノール、エチレンジアミン、モノアルキルアミン、アルキル置換されていても良いジフェノールにエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを所定のモル数付加させることによって調製できるものであるが、また、市販品としても容易に入手できるものである。

【0015】市販品の例としては、前記式(1)で表されるものとして、プルラファックLF401(BASF社製)等が、式(2)で表されるものとして、テトロニックTR-702(旭電化工業社製)等がそれぞれ挙げられ、また、式(3)で表されるものはナイミーンL-207(日本油脂社製)等、式(4)で表されるものは、リポノックスNC-100(ライオン社製)等がそ

れぞれ挙げられる。  
【0016】本発明の鉛不含有んだ浴は、常法に従い、酸性浴中に前記(a)成分～(c)成分を添加することにより調製される。具体的には、硫酸や、アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸等で酸性とした水溶液中に、前記の水溶性錫塩および合金成分の水溶性塩を加え、十分に溶解させた後、(c)成分である非イオン界面活性剤を添加することにより調製される。

【0017】本発明の鉛不含有んだ浴においては、浴性を酸性にするだけでなく、浴中の金属イオンを安定に保つ作用もあるため、アルカンスルホン酸およびアルカノールスルホン酸を用いることが好ましい。具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等を用いることが好ましい。

【0018】これらの酸は、水溶性錫塩や合金成分の水溶性塩がアルカンスルホン酸塩またはアルカノールスルホン酸塩である場合は、それらの塩の酸基と共通のものであっても異なるものであってもよく、二種類以上を併用してもよい。浴中のアルカンスルホン酸およびアルカノールスルホン酸の濃度は、そのイオン濃度として約5～300g/lが適当である。

【0019】本発明の鉛不含有んだ浴中における(a)成分と(b)成分の量は、目標とする合金組成に合せて調製する必要があるが、一般には(a)成分は、 $Sn^{2+}$ として5～200g/l程度であることが好ましく、また、(b)成分は、合金成分イオンの種類によっても異

#### (組 成)

メタンスルホン酸スズ(II)	30 g/l
メタンスルホン酸銀(I)	1 g/l
メタンスルホン酸銀(遊離酸)	100 g/l

なるが、一般に0.1～40g/l程度であることが好ましい。また、鉛不含有んだ浴中の全金属イオン濃度は0.5～240g/l程度とすることが適当である。更に、(c)成分の量は、密着性よく緻密で平滑なめつき面を得るのに十分な量で良く、一般には、0.5～30g/l程度である。

【0020】本発明の鉛不含有んだめつき浴には、上記した成分の他、光沢剤、酸化防止剤、湿潤剤等を必要に応じて添加することができる。光沢剤としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒド等の低級脂肪族アルデヒド、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、クロトン酸等のオレフィン化合物、ベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、シナナムアルデヒド、アニスアルデヒド、1-ナフトアルデヒド等の芳香族アルデヒド、ベンザルアセトン等の芳香族ケトン、o-クロロアニリン等の芳香族アミンや、酒石酸アンチモニルカリウム、酸化ビスマス、硝酸ビスマス等の金属化合物が例示される。

【0021】また、スズの酸化防止剤としては、フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール等のヒドロキシフェニル化合物や、L-アスコルビン酸、ソルビトール等が例示される。

【0022】かくして得られる本発明の鉛不含有んだ浴を用い、従来の錫めつき浴や錫・鉛合金めつき浴を用いる場合とほぼ同様の条件で電気めつきを行うことができる。

【0023】例えば、めつき浴の浴温は約10～60℃程度、好ましくは約20～30℃程度、陰極電流密度は約0.01～100A/dm<sup>2</sup>程度、好ましくは約0.1～10A/dm<sup>2</sup>程度でめつきすることができる。また、陽極としては、不溶解性電極、錫あるいは錫合金を利用することができる。

【0024】以上の鉛不含有んだ浴から得られる錫合金めつき被膜は、従来の錫・鉛合金と同等の低融点を有し、しかも後記するようにはんだ付け性も良いので、電気部品端子やプリント配線基板のめつき浴として利用することができるものである。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例、比較例および試験例を挙げ、本発明を説明するが、本発明はこれら実施例等になんら制約されるものではない。

#### 【0026】実施例1

下記組成により、常法にしたがって酸性錫・銀合金めつき浴を調製した。

7  
ノニルフェノールエトキシレート 8 g/l  
エチレンオキサイド12モル付加物

8

## 【0027】実施例2

\*き浴を調製した。

下記組成により、常法にしたがって酸性錫・銀合金めっき\*

(組成)

イソプロパノールスルホン酸スズ (II) 65 g/l  
イソプロパノールスルホン酸銀 (I) 2 g/l  
イソプロパノールスルホン酸 (遊離酸) 80 g/l  
エチレンジアミンのエチレンオキサイド 5 g/l  
48モル、プロピレンオキサイド44  
モル付加物

## 【0028】実施例3

※き浴を調製した。

下記組成により、常法にしたがって酸性錫・銅合金めっき※

(組成)

メタンスルホン酸スズ (II) 40 g/l  
メタンスルホン酸銅 (II) 0.2 g/l  
メタンスルホン酸 (遊離酸) 120 g/l  
オクチルフェノールエトキシレートの  
エチレンオキサイド10モル付加物

## 【0029】実施例4

20★き浴を調製した。

下記組成により、常法にしたがって酸性錫・銅合金めっき★

(組成)

メタンスルホン酸スズ (II) 20 g/l  
メタンスルホン酸銅 (II) 0.1 g/l  
メタンスルホン酸 (遊離酸) 150 g/l  
ラウリルアミンのエチレンオキサイド 4 g/l  
7モル付加物

## 【0030】実施例5

☆合金めっき浴を調製した。

下記組成により、常法にしたがって酸性錫・インジウム☆

(組成)

メタンスルホン酸スズ (II) 7 g/l  
メタンスルホン酸インジウム (II) 10 g/l  
メタンスルホン酸 (遊離酸) 200 g/l  
ラウリルエーテルのエチレンオキサイド 5 g/l  
15モル付加物  
オクタデシルアミンのエチレンオキサイド 2 g/l  
10モル付加物

## 【0031】実施例6

◆金めっき浴を調製した。

下記組成により、常法にしたがって酸性錫・タリウム合◆

(組成)

メタンスルホン酸スズ (II) 25 g/l  
メタンスルホン酸タリウム (I) 10 g/l  
メタンスルホン酸 (遊離酸) 140 g/l  
ノニルエーテルのエチレンオキサイド 8 g/l  
10モル、プロピレンオキサイド  
3モル付加物

## 【0032】実施例7

金めっき浴を調製した。

下記組成により、常法にしたがって酸性錫・タリウム合

(組成)

エタンスルホン酸スズ (II) 10 g/l

9

10

エタンスルホン酸タリウム (I)	5 g/l
エタンスルホン酸 (遊離酸)	100 g/l
エチレンジアミンのエチレンオキシド	10 g/l
48モル、プロピレンオキシド44 モル付加物	
$\beta$ -ナフトールのエチレンオキシド	0.5 g/l
8モル付加物	

## 【0033】実施例 8

\*つき浴を調製した。

下記組成により、常法にしたがって酸性錫・亜鉛合金め\*

(組 成)

メタンスルホン酸スズ (II)	20 g/l
メタンスルホン酸亜鉛 (I)	3 g/l
メタンスルホン酸 (遊離酸)	80 g/l
ドデシルアミンのエチレンオキシド	10 g/l
8モル付加物	

## 【0034】比較例 1

下記組成により、酸性錫・銀合金めつき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸スズ (II)	30 g/l
メタンスルホン酸銀 (I)	1 g/l
メタンスルホン酸銀 (遊離酸)	100 g/l

## 【0035】比較例 2

下記組成により、酸性錫・銅合金めつき浴を調製した。

(組 成)

メタンスルホン酸スズ (II)	20 g/l
メタンスルホン酸 銅 (II)	0.1 g/l
ラウリルアミンのエチレンオキシド	4 g/l
7モル付加物	

## 【0036】比較例 3

※き) 浴を調製した。

下記組成により、酸性錫・鉛合金めつき (はんだめつ ※

(組 成)

メタンスルホン酸スズ (II)	14 g/l
メタンスルホン酸 鉛	6 g/l
メタンスルホン酸 (遊離酸)	70 g/l
ドデシルアミンのエチレンオキシド	2 g/l
8モル付加物	

## 【0037】試験例

上記の実施例1～8および比較例1～3のめつき浴を使用し、下記の条件で30mm×10mmの銅板にめつきを行った。得られためつき済み銅板について、ソルダーチェッカー (株式会社レスカ、ST-2000) を用い、はんだ槽温度230℃、浸漬時間5秒でロジン系フ

40

果を表1に示す。

## 【0038】(めつき条件)

陰極電流密度	2 A/dm <sup>2</sup>
浴 温	20℃
攪 拌	ゆるやかなスターラー攪拌
膜 圧	8 $\mu$ m

## 【0039】



11  
( 結 果 )

12

表 1

めっき浴	はんだ漏れ性* 試 験
実 施 例 1	◎
実 施 例 2	○
実 施 例 3	○
実 施 例 4	◎
実 施 例 5	◎
実 施 例 6	◎
実 施 例 7	○
実 施 例 8	○
比 較 例 1	×
比 較 例 2	×
比 較 例 3	◎

【0040】\* 評価基準

◎ : はじき、ざらつきなし

○ : はじきはみられないがややざらつきあり

×

【0041】

【発明の効果】本発明の鉛不含はんだ浴により得られる

20 錫合金被膜は、従来の錫・鉛合金と同等のはんだ漏れ性を示すものである。そして、本発明の鉛不含はんだ浴は、人体に悪影響を及ぼす鉛を含まないため、安全性や公害防止の面から従来の錫・鉛合金（はんだ）浴に比べ有利なものである。

以 上

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**